Beiträge

zur

Kenntnis fester Lösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Carl Schulten

aus Warendorf.

Tag der mündlichen Prüfung: 30 Juli 1895.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1896.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Rerferent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Beckmannschen Gefriermethode gelangt man häufig zu abnormen Werten, welche meist darin begründet sind, dass nicht das reine Lösungsmittel ausfriert, sondern ein Teil des gelösten Körpers mit jenem zugleich erstarrt. Bereits seit längerer Zeit ist von verschiedenen Forschern die Beobachtung gemacht worden, dass thatsächlich die sich ausscheidenden Krystalle mit der gelösten Substanz eine feste Lösung bilden. So hob z. B. Tammann[1]) hervor, dass bei einer Anreicherung des gelösten Stoffes in den Krystallen einiger Legierungen sogar eine Gefrierpunktserhöhung stattfinde. Van 't Hoff[2]) giebt uns nun auf Grund theoretischer Betrachtungen eine Erklärung dafür, wie durch das Ausfrieren einer festen Lösung nicht die nach der allgemeinen Regel der molekularen Gefrierpunktserniedrigung berechnete Erstarrungstemperatur, sondern ein zu hoher Wert gefunden werden muss, der, wie soeben bereits erwähnt wurde, sogar höher sein kann als derjenige des reinen Lösungsmittels.

Um dies experimentell zu beweisen, versuchte A. van Bijlert[3]) die Zusammensetzung der Krystall-

1) Zeitschrift für physik. Chemie 3, 445; 1889.

2) ibid. 5, 334; 1890.

3) ibid. 8, 343; 1891.

masse in einigen solchen Fällen zu bestimmen, in welchen die gefundenen Molekulargewichte von den berechneten, merklich abweichen. Da es jedoch nicht möglich ist, die Krystalle vollständig von anhaftender Mutterlauge zu befreien, so fügte er einen dritten Körper hinzu, welcher normale Werte giebt, also nicht mit auskrystallisiert und somit den Gehalt der Krystallmasse an Mutterlauge festzustellen gestattet. Einesteils liessen aber die Methoden, deren er sich zur quantitativen Bestimmung bediente, sehr zu wünschen übrig, andererseits benutzte er auch, im Vertrauen auf frühere Versuche von Paterno und Masini, als dritten Körper Jod, welches, wie es sich später herausstellte, selbst anormale Werte liefert.

E. Beckmann und A. Stock[1]) gelang es experimentell nachzuweisen, welchen Einfluss sowohl die Dampftension des gelösten Körpers auf die Siedepunktserhöhung ausübt, als auch inwiefern die Gefrierpunktserniedrigung durch ein teilweises Auskrystallisieren der zu untersuchenden Substanz beeinflusst wird. Sie wiesen nach, dass Jod keine normalen Werte liefert, sondern dass dasselbe in Benzol mit ausfriert und somit eine höhere Erstarrungstemperatur bedingt, als dieselbe der molekularen Gefrierpunktserniedrigung entsprechen würde. Das Verhältnis der Konzentration des Jods in den Krystallen zu derjenigen in der flüssigen Lösung ist nach diesen Forschern ein konstantes und beträgt 0,357.

Wie nun bei der Siedemethode durch die Berücksichtigung der Konzentration des Dampfes ein richtiges Molekulargewicht erhalten werden kann, so muss auch

1) Zeitschrift für physik. Chemie **17**, 107: 1895.

bei der Gefriermethode die Konzentration der Krystalle berücksichtigt werden, wenn man zu richtigen Werten gelangen will. In beiden Fällen geschieht dies durch die Formel

$$m = \frac{g_1(1-\alpha)k}{\triangle}$$

wobei m = Molekulargewicht,

g_1 = Konzentration der Flüssigkeit,

g_2 = Konzentration der gasförmigen bezw. flüssigen Lösung,

$\alpha = \frac{g_2}{g_1}$

k = Konstante,

$\triangle$ = Siedepunktserhöhung bezw. Gefrierpunktserniedrigung.

Es ist also in beiden Fällen das Resultat, welches nach der alten Formel

$$m = \frac{g\ k}{\triangle}$$

erhalten wird, mit dem Faktor $(1-\alpha)$ zu multiplizieren.

Für Jod war, wie oben gesagt, bei dem Ausfrieren aus Benzol $\alpha = 0{,}357$, also wurden die beobachteten Werte, die zwischen 348 und 359 lagen, mit $(1-0{,}357) = 0{,}643$ multipliziert und gaben somit die Werte: 224 bis 231, während berechnet ist $J_2 = 254$.

Setzt man in die obige Formel

$$m = \frac{g_1(1-\alpha)k}{\triangle}$$

für α den Wert $\frac{g_1}{g_2}$ ein, so ergiebt sich, dass

$$m = \frac{(g_1-g_2)k}{\triangle}$$

oder mit anderen Worten, dass man von der Konzentration der Lösung diejenige der Krystalle abzuziehen hat.

Da, wie schon oben angedeutet wurde, Fälle vorhanden sind, in welchen nicht eine Gefrierpunktserniedrigung sondern eine Erhöhung stattfindet, so würde nach der alten Formel $m = g\frac{k}{\Delta}$ ein negatives Molekulargewicht gefunden werden. Nun ist aber der Grund für die Erhöhung in dem Umstand zu suchen, dass in den Krystallen eine Anreicherung an Substanz stattfindet; es wird also auch der Ausdruck $(g_1 - g_2)$ negativ und somit ist in diesem Falle in der Formel $m = \frac{(g_1 - g_2)k}{\Delta}$ sowohl Zähler wie Nenner negativ, das Molekulargewicht also positiv. Wie in folgendem gezeigt werden soll, werden ausserdem die absoluten Werte ebenfalls den berechneten entsprechen.

Experimenteller Teil.

Diphenylquecksilber.

Im allgemeinen wurde bei der Untersuchung der Krystallmasse nach dem Prinzip von Van Bijlert[1]) verfahren, welches auch bei den Arbeiten von E. Beckmann und A. Stock[2]) über die Bestimmung des Jods verfolgt wurde. Es besteht dieses darin, dass der gefrierenden Lösung eine Substanz zugesetzt wird, welche nicht mit ausfriert, um aus der Menge dieser Substanz die Menge der dem Eise anhaftenden oder von demselben eingeschlossenen Mutterlauge zu bestimmen. Auch darf diese Substanz auf den als Lösungsmittel dienenden Körper oder die zu untersuchende Substanz keinen Einfluss haben, muss in dem Lösungsmittel ein normales Molekulargewicht geben und neben dem zu untersuchenden Körper leicht quantitativ zu bestimmen sein. Ein diesen Anforderungen im allgemeinen entsprechender Körper ist Diphenylquecksilber, welches als Quecksilbersalz auf organische Verbindungen nicht einwirkt und in Benzol, dem Lösungsmittel für die folgenden Versuche ein normales Molekulargewicht giebt.

1) l. c.
2) l. c.

Diphenylquecksilber in Benzol.

Benzol:	Diphenyl-Quecksilber:	%	Depression:	Molekulargew.: gef.	ber.
20,0	0,2346	1,173	0,174	330	354
—	0,4660	2,330	0,340	335	—

Die quantitative Bestimmung des Diphenyl-Quecksilbers bot nicht vorausgesehene Schwierigkeiten.

Versuche, in einer Lösung von Diphenyl-Quecksilber in Benzol das erstere zu bestimmen durch Abscheidung des Quecksilbers als Metall, ergaben stets zu geringe Resultate. Es wurden im Durchschnitt stets 10% der angewandten Menge zu wenig gefunden.

Weitere Versuche, die organische Quecksilberverbindung durch Kochen mit Salpetersäure zu zerstören und in salzsaurer Lösung das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff als Sulfid zu fällen, ergaben keine besseren Resultate.

Die quantitative Bestimmung auf elektrolytischem Wege war ebenfalls sehr unzuverlässig.

Diese Versuche wurden ausgeführt mit einer Lösung von 0,1 bis 0,2 gr Diphenyl-Quecksilber in 3 bis 5 gr Benzol und lag der Grund zu den schlechten Resultaten jedenfalls an der Menge der vorhandenen organischen Substanz. Es wurde daher versucht, selbige nach Kjeldahl zu verbrennen und im Rückstande das Quecksilber zu bestimmen.

Diese Methode führte zu brauchbaren Resultaten.

Eine bestimmte Menge Diphenyl-Quecksilber in ungefähr 5 ccm Benzol gelöst, wurde in einem Kolben von schwer schmelzbarem Glase mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und das Benzol durch Erhitzen vertrieben. Dem Rückstande wurde eine

Messerspitze Phosphorsäureanhydrid zugefügt und auf einem Drahtnetze mit starker Flamme solange erhitzt, bis eine wasserklare Flüssigkeit zurückblieb, als Zeichen, dass alle organische Substanz verbrannt war.

Dieser Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak umkrystallisiert und wieder salzsauer gemacht. In der salzsauren Lösung wurde das Quecksilber als Sulfid bestimmt.

Nach dieser Methode ausgeführte Untersuchungen einer Lösung von dem Quecksilbersalze in Benzol ergaben folgende Resultate:

1. Angewandt: 0,2188 gr Diphenylquecksilber.
   Gefunden: 0,2151 gr Diphenylquecksilber.
2. Angewandt: 0,3648 gr Diphenylquecksilber.
   Gefunden: 0,3632 gr Diphenylquecksilber.

Bromoform.

Da obige Methode immerhin noch sehr zeitraubend war, wurde von einer einstweiligen Benützung des Diphenylquecksilbers als dritten Körper abgesehen und Bromoform für die nächsten Versuche als solcher in Anwendung gebracht.

Bromoform giebt, wie nachstehende Reihen zeigen, in Benzol ein regelmässiges Molekulargewicht:

Bromoform in Benzol.

Reihe I.

Benzol:	Bromoform:	%	Depression:	Molekulargew.: gef.	ber.
20,0 gr	0,2008 gr	1,00	0,160	244	253
—	0,5988 gr	2,99	0,458	257	—
—	0,9572 gr	4,78	0,726	257	—

Reihe II.

Benzol:	Bromoform:	%	Depression:	Molekulargew. gef.	ber.
20,0 gr	0,9811 gr	4,90	0,712	268	253
—	1,4440 gr	7,22	1,022	275	—
—	2,1852 gr	10,92	1,452	293	—

In der ersten Reihe ist als Mittel 253 gefunden, berechnet 253; die Konzentration in dieser Reihe variierte von 1 bis 5%.

Erst bei stärkerer Konzentration nimmt das Molekulargewicht zu, wie die zweite Reihe zeigt, wo die Konzentration 5 bis 10% betrug. Hier ist als Mittel 275 gefunden, statt der berechneten 253.

Bromoform neben Eisessig in Benzol:

Bei Anwesenheit von Eisessig in Benzol bleibt das Molekulargewicht des ersteren und des Bromoforms ebenfalls unverändert, wie folgende Reihe zeigt.

Benz.:	Eisessig:	%	Bromof.:	%	Depr:	Mol.-Gew.: gef.	ber.
20,0 gr	0,5188 gr	2,59	—	—	1,063	122	60
—	—	—	0,4885 gr	2,44	0,490	249	253
—	—	—	0,7548 gr	3,77	0,764	247	253

Es wurde bei diesen Bestimmungen zunächst das Molekulargewicht des Eisessigs bestimmt, darauf Bromoform zugefügt und in dieser Flüssigkeit, welche neben Bromoform Eisessig enthielt, das Molekulargewicht des ersteren als normal gefunden.

I.

Eisessig in Benzol.

Eisessig giebt bekanntlich in Benzol, wie auch obiger Versuch zeigt, ein ungefähr doppelt so hohes Molekulargewicht, als es theoretisch haben sollte.

Es lag die Vermutung nahe, dass er mit Benzol eine feste Lösung bilde, und wurden daher Versuche mit demselben und Bromoform als drittem Körper angestellt.

Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Krystallmasse wurde auf dieselbe Weise bestimmt, wie es von E. Beckmann und A. Stock bereits bei Jod in Benzol ausgeführt ist.

Bromoform konnte gemäss obigen Versuchen als dritter Körper benutzt werden.

Das letztere wurde quantitativ ermittelt, indem eine genau gewogene Menge der Krystallmasse, 4 bis 5 gr, im zugeschmolzenen Rohre unter Zusatz von alkoholischer Kalilauge im Überschuss ein bis zwei Stunden bei 120° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, in ein Becherglas gegeben. Diese Lösung wurde mit 5 ccm gesättigter Eisenalaunlösung versetzt und Rhodanammonium-Lösung, welche genau auf ein Zehntel normale Silberlösung eingestellt war, bis zur Rotfärbung zugegeben. Hierauf wurde mit $^1/_{10}$ normaler Silberlösung übertitriert und wieder Rhodanammoniumlösung bis zur schwach gelbroten Färbung zugefügt. Aus der verbrauchten Menge Silberlösung wurde nach Abzug der verbrauchten Kubikcentimeter Rhodanammoniumlösung die Menge des Bromoforms berechnet.

Zur Bestimmung des Eisessigs wurde die Benzollösung mit etwas Wasser versetzt und direkt mit Barytwasser filtriert, dessen Titer mit $^1/_{10}$ normaler Bernsteinsäure eingestellt war.

Gewinnung der Krystallmasse.

Zur Gewinnung der Krystallmasse diente ein Glasapparat, wie er in der Abhandlung von E. Beckmann und A. Stock in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XVII 1895 Seite 122 abgebildet ist.

Derselbe besteht aus einem Glasrohre, welches durch eine Einschnürung in der Mitte in zwei Behälter geteilt ist, welche je ungefähr 50 ccm fassen. Den oberen Behälter trennt von dem unteren ein in der Einschnürung eingeschliffener Glasstopfen, dessen verlängerter Stiel durch den unteren Behälter hindurchgeht. Der untere Behälter wird durch einen Gummistopfen geschlossen, durch den der Stiel des Glasstopfens hindurchführt. Der Glasstopfen selbst ist hohl und hat dort, wo der Stiel ansetzt, eine kleine Öffnung, eine andere befindet sich am äussersten Ende desselben und ist während des Gefrierens mit einer Gummikappe bedeckt, welche erst während des Ausschleuderns zur Entweichung der Luft aus dem unteren Behälter entfernt wird.

Zur Gewinnung der Krystallmasse wird der obere Behälter, nachdem etwas Glaswolle eingesenkt ist, welche das Hinabfallen von Krystallen in den unteren Behälter beim Abschleudern verhindern soll, mit der Flüssigkeit angefüllt. Durch Eintauchen in Eiswasser und unter gleichzeitigem Umrühren wird die Flüssigkeit zum allmählichen Erstarren gebracht. Nachdem sich eine genügende

Menge Eis gebildet hatte, wurde der Glasstopfen gelüftet und die Gummikappe abgehoben, damit die Mutterlauge von der Krystallmasse abfliessen kann. Der ganze Apparat wurde darauf in eine Centrifuge gestellt und durch schnelles Drehen derselben so viel Mutterlauge wie möglich abgeschleudert.

Die erhaltene Krystallmasse wurde in einem Kölbchen möglichst sorgfältig gesammelt und gewogen. Die Bestimmung von Eisessig und Bromoform wurde in den bald wieder flüssig gewordenen Krystallen, wie oben angegeben, ausgeführt.

Versuch I.

a) Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Eisessig	1,1613
Bromoform	1,1753.

Bromoform verhält sich zu Eisessig, wie 1 : 0,9880.

b) Zusammensetzung der Krystallmasse:

Krystallmasse	5,40
darin Eisessig	0,0642
darin Bromoform . . .	0,0630.

Bromoform verhält sich zu Eisessig, wie 1 : 1,0190.

Versuch II.

a) Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Eisessig	2,1645
Bromoform	1,1645.

Bromoform verhält sich zu Eisessig wie 1 : 1,8587.

b) Zusammensetzung der Krystallmasse:

Krystallmasse	8,35
darin Eisessig	0,2523
darin Bromoform . . .	0,1324.

Bromoform verhält sich zu Eisessig wie 1 : 1,9055.

Versuch III.

a) Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Eisessig	3,3725
Bromoform	1,1830.

Bromoform verhält sich zu Eisessig wie 1 : 2,8508.

b) Zusammensetzung der Krystallmasse:

Krystallmasse	6,14
darin Eisessig	0,2680
darin Bromoform . . .	0,0868.

Bromoform verhält sich zu Eisessig wie 1 : 3,082.

Das Verhältnis von Bromoform zu Eisessig in der ursprünglichen Lösung und in der Krystallmasse ist innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen geblieben. Es findet daher die Bildung einer festen Lösung von Eisessig in Benzol nicht statt.

II.

Benzoesäure in Benzol.

Wie Eisessig, zeigte auch Benzoesäure in Benzol eine zu geringe Depression. Es wurden daher dieselben Versuche angestellt mit Bromoform als dritten Körper. Die quantitative Bestimmung von Benzoesäure wurde in derselben Weise ausgeführt, wie es bei Eisessig angegeben ist.

Versuch I.

a) Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Benzoesäure	0,5108
Bromoform	1,0767.

Bromoform verhält sich zu Benzoesäure wie 1 : 0,4744.

b) Zusammensetzung der Krystallmasse:

Krystallmasse	5,11
darin Benzoesäure . .	0,0254
darin Bromoform . . .	0,0520.

Bromoform verhält sich zu Benzoesäure wie 1 : 0,4894.

Versuch II.

a) Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Benzoesäure	1,0017
Bromoform	1,0687.

Bromoform verhält sich zu Benzoesäure wie 1 : 0,9373.

b) Zusammensetzung der Krystallmasse:

Krystallmasse	6,18
darin Benzoesäure . .	0,0593
darin Bromoform . . .	0,0615.

Bromoform verhält sich zu Benzoesäure wie 1 : 0,9673.

Versuch III.

a) Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Benzoesäure	2,0745
Bromoform	1,0228.

Bromoform verhält sich zu Benzoesäure wie 1 : 2,0282.

b) Zusammensetzung der Krystallmasse:

Krystallmasse	7,86
darin Benzoesäure . .	0,1407
darin Bromoform . . .	0,0595.

Bromoform verhält sich zu Benzoesäure wie 1 : 2,3677.

Das Verhältnis von Bromoform zu Benzoesäure ist ebenfalls innerhalb der nicht zu vermeidenden Fehlergrenzen geblieben und findet somit auch bei Benzoesäure in Benzol die Bildung einer festen Lösung nicht statt.

III.

Festes α-Benzaldoxim in Benzol.

Für festes α-Benzaldoxim wurde ebenfalls ein zu hohes Molekulargewicht gefunden und sind im folgenden Versuche angestellt, ob α-Benzaldoxim mit Benzol als feste Lösung ausfriert und das zu hoch gefundene Molekulargewicht darauf zurückzuführen ist.

Als dritter Körper konnte wiederum Bromoform angewendet werden und wurde es wie früher bestimmt.

Einige Schwierigkeiten bot die genaue Bestimmung des α-Benzaldoxims. Versuche, letzteres direkt nach Abdunstung des Bromoform und Benzols zu wiegen, misslangen vollständig, da das Resultat stes zu gering ausfiel. Es wurde daher nach der um diese Zeit erschienenen M. Krügerschen[1]) Methode verfahren, Nitro- und Nitrosoverbindungen in Amidoverbindungen zu überführen und dann nach Kjeldahl zu verbrennen.

Ungefähr 5 ccm einer Lösung von festem α-Benzaldoxim in Benzol wurden in ein Schiessrohr gegeben

1) Berliner Berichte I 1894 S. 609.

und 10 ccm einer Lösung von 150,0 Zinnchlorür auf ein Liter Wasser, welches mit gasförmiger Salzsäure gesättigt wurde, zugefügt.

Das zugeschmolzene Rohr wurde während drei Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt in einen ungefähr 150 ccm grossen Kolben von schwer schmelzbarem Glase gegeben und zum Vertreiben des Benzols gelinde erwärmt. Der wiedererkalteten Flüssigkeit wurden 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugefügt und bis zur Entwicklung reichlicher Schwefelsäuredämpfe erhitzt.

Nach dem Erkalten wurden 0,5 Kaliumdichromat mehr, als zur Oxydation des erhaltenen Amidokörpers nötig waren, zugefügt und langsam erhitzt bis die dunkle Farbe des Gemisches in eine hellgrüne übergegangen war, als Zeichen, dass die Oxydation beendet war. Die wiedererkaltete Flüssigkeit wurde darauf in einen Rundkolben von 500 ccm Inhalt gespült, mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und bis auf ein Drittel in vorgelegte Normalschwefelsäure überdestilliert, welche 4,9 H_2SO_4 im Liter enthielt. Der Überschuss an Säure wurde mit $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zurücktitriert und aus der verbrauchten Menge Säure der Stickstoffgehalt des α-Benzaldoxim berechnet. Ein zur Kontrolle ausgeführter Versuch ergab folgendes Resultat:

angewandt 0,3062 α-Benzaldoxim
gefunden 0,3080 α-Benzaldoxim.

Die Methode zeigte somit genügende Genauigkeit und wurde bei folgenden Versuchen darnach verfahren.

Versuch I.

a) Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
α-Benzaldoxim	1,1705
Bromoform	1,5255.

Bromoform verhält sich zu α-Benzaldoxim wie 1 : 0,7672.

b) Zusammensetzung der Krystallmasse:

Krystallmasse	11,00
darin α-Benzaldoxim .	0,0976
darin Bromoform . . .	0,0942.

Bromoform verhält sich zu α-Benzaldoxim wie 1 : 1,0265.

Versuch II.

Benzol	50,0
α-Benzaldoxim	2,3317
Bromoform	1,9718.

Bromoform verhält sich zu α-Benzaldoxim wie 1 : 1,1825.

b) Zusammensetzung der Krystallmasse:

Krystallmasse	11,46
darin α-Benzaldoxim . .	0,2080
darin Bromoform . . .	0,1578.

Bromoform verhält sich zu α-Benzaldoxim wie 1 : 1,3178.

Das Verhältnis von Bromoform zu festem α-Benzaldoxim ist innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen geblieben, die in diesem Falle etwas weiter gezogen werden müssen, da bei einer geringen Unreinigkeit der

zur Bestimmung gebrachten Flüssigkeiten leicht ein etwas zu hohes Resultat erhalten werden kann.

Es findet somit auch bei festem α-Benzaldoxim in Benzol die Bildung einer festen Lösung nicht statt.

IV.

Thiophen in Benzol.

Van Bijlert[1]) hat bereits nachzuweisen versucht, ob Thiophen in Benzol eine feste Lösung bildet, doch konnte er zu keinem Resultate gelangen, da er einerseits Jod, welches selbst eine feste Lösung in Benzol bildet, als dritten Körper anwandte, anderseits ungenügende Untersuchungsmethoden zu Grunde legte.

Es wurden daher Versuche mit Bromoform als drittem Körper angestellt. Für Thiophen in Benzol wurden nach der Gefrierpunktsmethode folgende Werte gefunden.

Thiophen in Benzol.

Benzol:	Thiophen:	%	Depression:	Molekulargew.: gef.	ber.
19,9	0,1020	0,5125	0,192	133	83,8
20,0	0,2234	1,1170	0,422	132	—
—	0,4320	2,1600	0,812	132	—
—	0,6459	3,2475	1,213	133	—

Das gefundene Molekulargewicht, im Mittel 132,5, ist somit bedeutend höher, als das theoretische 83,8. Es wurde daher versucht, experimentell nachzuweisen, ob eine der zu geringen Depression entsprechende

1) Zeitschrift für physik. Chemie VIII 343. 1891.

Menge Thiophen sich mit Benzol als feste Lösung abgeschieden hatte.

Die Abscheidung ging genau, wie früher beschrieben, vor sich und wurde das Bromoform in derselben Weise wie bei Eisessig bestimmt. Bei den letzten Versuchen wurde die Methode jedoch dahin abgeändert, dass nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge das Brom gewichtsanalytisch bestimmt wurde.

Grössere Schwierigkeiten bot die quantitative Ermittelung des Tiophen in Benzol und waren zur Zeit keine Methoden, dasselbe zu bestimmen, bekannt. Verschiedene Versuche eine Lösung von Thiophen in Benzol, wie sie bei den späteren Bestimmungen analysiert werden musste, in kleineren Schmelzröhrchen mit Ätzkalk zu verbrennen, schlugen gänzlich fehl, da wegen der Menge der zu verbrennenden Substanz und der leichten Explodierbarkeit derselben, auch bei dem vorsichtigsten Erhitzen eine Explosion nicht vermieden werden konnte und nach einer solchen der durchdringende Geruch nach Thiophen einen Substanzverlust anzeigte.

Die Schwierigkeit lag besonders darin, dass ungefähr 2—3 gr der Lösung von Thiophen in Benzol zur Verwendung gelangen mussten, um ein genügendes Resultat zu erhalten.

Nachdem alle Versuche, das Thiophen in Benzol gelöst, in der Röhre selbst zu verflüchtigen, so durch Vorlegen einer Asbestschicht vor dem Kalk und langsames Übertreiben der Lösung in dieselbe und dann erst in den Kalk, nicht gelungen waren, wurde versucht, die leicht flüchtige Lösung ausserhalb des Verbrennungsrohres anzubringen, durch einen Sauerstroffstrom in das

Verbrennungsrohr zu leiten und dann nach Brügelmann zu verbrennen.

Zu diesem Zwecke wurde in einem ungefähr 60 cm langen Verbrennungsrohre 5 cm von dem einem Ende entfernt, ein kleines Platinblech befestigt. Hierauf wurde eine 20—25 cm lange Schicht gekörnten reinen Ätzkalkes, dargestellt aus Marmorkalk, geschichtet und der frei bleibende Teil der Röhre säuberlich von allen etwa anhaftenden Kalkteilchen befreit. Auf die Kalkschicht wurden 5 cm hoch zerstossene Glasstücke von schwer schmelzbarem Glase geschichtet und der noch frei bleibende Raum der Röhre 25 bis 30 cm lang lose mit Asbest beschickt.

Zur Aufnahme der Thiophenlösung diente ein gewöhnliches Schwefelsäureröhrchen, welches an beiden Seiten in feine Spitzen ausgezogen und nach der Füllung zugeschmolzen wurde.

Dieses Röhrchen wurde nun mittels eines Gummischlauches mit einer Glasröhre verbunden, welche durch einen Gummistopfen in die Asbestschicht der Verbrennungsröhre ging. Ausserdem besass die Glasröhre noch ein seitliches Ansatzrohr und wurde vermittels dieses mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung gebracht. Das andere Ende des Schwefelsäureröhrchens wurde ebenfalls mit dem Sauerstoffgasometer verbunden, so dass man nach Belieben sowohl durch das Ansatzrohr als auch durch das Schwefelsäureröhrchen einen Sauerstoffstrom in das Verbrennungsrohr leiten konnte.

Zur Ausführung der Verbrennung wurde durch das seitliche Ansatzrohr Sauerstoff in die Verbrennungsröhre geleitet und die Kalkschicht, sowie der erste Teil des zerstossenen Glases zum Glühen gebracht. Hierauf wurden

die beiden zugeschmolzenen Spitzen des Schwefelsäureröhrchens abgebrochen und durch dasselbe ein langsamer Sauerstoffstrom durchgeleitet und zwar so, dass 40 bis 50 Blasen in der Minute durch die Benzollösung durchtraten, während durch das seitliche Ansatzrohr ein kräftigerer Sauerstoffstrom in das Verbrennungsrohr gleichzeitig eintrat.

Auf diese Weise wurde die Lösung allmählich zur Verbrennung übergetrieben und trat bei vorsichtigem Arbeiten eine Explosion nicht ein. Nach Verlauf von 6—7 Stunden war alles Benzol und Thiophen aus dem Schwefelsäureröhrchen entfernt und wurde nun auch der übrige Teil der Glasschicht und der Asbest zum Glühen gebracht. Nach Verlauf einer weiteren halben Stunde konnte die Verbrennung als beendet angesehen werden. Nach dem Erkalten wurde die Röhre inmitten der Glasschicht durchgesprengt und der Kalk in verdünnter Salzsäure und Wasser gelöst. In dieser Lösung wurde die Schwefelsäure-Bestimmung durch Fällung mit Chlorbarium nach bekannter Methode ausgeführt.

Eine nach dieser Methode ausgeführte Bestimmung lieferte folgendes Resultat:

Angewandt: Benzol 2,0 Thiophen 0,6165
Gefunden: 0,6150 Thiophen.

Es wurden nach dieser Methode verschiedene Bestimmungen des Thiophen in den abgeschleuderten Krystallen gemacht unter gleichzeitiger Ermittelung des als dritten Körper zugesetzten Bromoforms. In jedem Falle wurde ein Überschuss an Thiophen in den Krystallen gefunden, jedoch differierte die Menge desselben sehr und war das daraus berechnete Molekulargewicht ein viel zu geringes, im Durchschnitt etwa 40 statt 83,8.

Einige zur Kontrolle ausgeführte Versuche fielen auch ungünstig aus und zeigten, dass die Methode noch der Verbesserung bedürfe.

Da jedoch die Arbeit am Schluss des Sommersemesters 1894 unterbrochen werden musste und erst im Frühjahre 1895 wiederaufgenommen werden konnte, blieb keine Zeit den Fehlerquellen dieser Methode nachzuforschen.

Inzwischen wurde von einem Franzosen G. Denigès in den „Comptes rendus“ CXX No. 11 und 14 eine geistreiche Methode veröffentlicht, Thiophen in Benzol zu bestimmen.

„Sur une combinaison mercurique du thiophène, permettant le dosage et l'extraction de ce corps dans les benzènes commerciaux.“

G. Denigès wurde durch die Eigenschaft der Quecksilbersalze, sich mit dem Schwefel organischer Körper zu komplizierten Verbindungen zu vereinigen, veranlasst, in dieser Richtung mit Thiophen Versuche anzustellen und es gelang ihm auf leichte Weise.

Nach G. Denigès verbindet sich das Thiophen mit basischem Quecksilbersulfat in schwefelsaurer Lösung auf folgende Weise:

$$(SO_4Hg,HgO)^2SO_4H_2 + C_4H_4S =$$

$$SO^4\!<\!\begin{matrix}Hg-O-Hg\\Hg-O-Hg\end{matrix}\!>\!SO^4,SC_4H_4 + H_2SO_4$$

Diese Verbindung enthält noch ein Molekül H_2O, verliert es jedoch leicht beim Erwärmen auf 100 bis 160° und ist dann unveränderlich. Erst beim Erhitzen auf 200° zersetzt sie sich. Dieselbe besitzt das Molekulargewicht 1108. Es folgt daraus die Berechnung des

Thiophens nach dem Verhältnis $\frac{84}{1108} = 0{,}0758$. Vorversuche zeigten nach einiger Übung, dass nach dieser Methode sich in kurzer Zeit gute Resultate erzielen lassen.

Zur Ausführung diente eine Lösung von folgender Zusammensetzung:

Quecksilberoxyd . . .	50,0
konz. Schwefelsäure . .	200 ccm
dest. Wasser	1000 ccm.

Hergestellt wird das Reagens, indem man zuerst das Wasser mit der Säure mischt und hierauf unter Umrühren das Quecksilberoxyd zufügt. Die Lösung geht ziemlich schnell von statten unter einiger Erwärmung der Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wird die Lösung, wenn nötig, filtriert.

Ausführung der Untersuchung.

In eine starke Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel von ungefähr 60 ccm Inhalt wurden 20 ccm des obigen Reagens gegeben und eine gewogene Menge, 1,5—2,5 gr, des auf Thiophen zu untersuchenden Benzols aus einer kleinen Pipette zugefügt. Die Flasche wurde hierauf schnell verschlossen und zur grösseren Sicherheit mittels eines Champagnerknotens zugebunden.

Hierauf wurde dieselbe in ein Tuch gewickelt, in ein kochendes Wasserbad gebracht und unter häufigem Umschütteln 20—25 Minuten darin gelassen. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag auf einem Gooch'schen Tiegel abfiltriert, mit kochendem Wasser ausgewaschen, bei 115° getrocknet und gewogen. Das erhaltene Ge-

wicht mit 0,0758 multipliziert, ergiebt die Menge Thiophen, welche in der Benzollösung vorhanden war.

Nach dieser Methode ausgeführte Kontrollen ergaben folgende Resultate:

1. Angewandt: 1,4780 Lösung, darin 0,0448 Thiophen.
   Gefunden: 0,0446 Thiophen.
2. Angewandt: 1,3190 Lösung, darin 0,0400 Thiophen.
   Gefunden: 0,0397 Thiophen.

Die Methode zeigte somit eine genügende Genauigkeit und wurde bei Ausführung der folgenden Versuche hiernach verfahren Das Bromoform wurde, wie schon oben erwähnt, gewichtsanalytisch bestimmt.

Versuch I.

1. Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Thiophen	0,5800
Bromoform	1,7605.

Gewicht der abgeschleuderten Krystalle 11,05.

darin Thiophen . . .	0,0770
darin Bromoform . . .	0,1278.

Dem Bromoform entspricht Thiophen der Mutterlauge 0,0421.

Es bleibt also für Thiophen in fester Lösung 0,0349.

Dem Bromoform entspricht Benzol der Mutterlauge 3,629.

2. Zusammensetzung der Krystallmasse:

0,0349 Thiophen in fester Lösung,
0,0421 Thiophen der Mutterlauge,
0,1278 Bromoform,
3,629 Benzol der Mutterlauge,
7,22 Benzol in fester Lösung.

Der Gehalt an Thiophen in fester Lösung ist demnach 0,483 auf 100 Benzol. Der Gehalt der ursprünglichen Lösung war: 1,16 Tiophen auf 100 Benzol.

Es haben sich also aus der ursprünglichen Lösung in die Krystallmasse abgeschieden: 0,0770 Thiophen und 10,84 Benzol.

In der abgeschiedenen Lösung bleiben somit: 0,503 Thiophen und 39,16 Benzol.

Der Gehalt an Thiophen darin ist mithin 1,28 auf 100 Benzol. Der mittlere Gehalt während der Abscheidung ist 1,22 auf 100 Benzol; das Verhältnis zwischen dem Gehalte an Thiophen der festen Lösung und dem mittleren der flüssigen ist mithin:

$$\frac{0{,}483}{1{,}22} = 0{,}396.$$

Versuch II.

1. Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Thiophen	1,0857
Bromoform	1,3926.

Gewicht der abgeschleuderten Krysalle 10,56

darin Thiophen . . .	0,1406
darin Bromoform . . .	0,0906.

Dem Bromoform entspricht Theophin der Mutterlauge 0,0706.

Es bleibt also für Thiophen in fester Lösung 0,0700.

Dem Bromoform entspricht Benzol der Mutterlauge 3,252.

2. Zusammensetzung der Krystallmasse:

0,0700 Thiophen in fester Lösung,

0,0706 Thiophen der Mutterlauge,

0,0906 Bromoform,
3,251 Benzol der Mutterlauge,
7,08 Benzol in fester Lösung.

Der Gehalt an Thiophen in der festen Lösung ist demnach 0,9887 auf 100 Benzol.

Der Gehalt der ursprünglichen Lösung war 2,1714 auf 100 Benzol.

Es haben sich also aus der ursprünglichen Lösung in die Krystallmasse abgeschieden: 0,1406 Thiophen 10,33 Benzol.

In der abgeschiedenen Lösung bleiben somit: 0,9451 Thiophen und 39,67 Benzol.

Der Gehalt an Thiophen ist mithin: 2,383 auf 100 Benzol.

Der mittlere Gehalt während der Abscheidung ist daher: 2,276 auf 100 Benzol.

Das Verhältnis zwischen dem Gehalt an Thiophen der festen Lösung und dem mittleren der flüssigen ist mithin: $\frac{0,9887}{2,276} = 0,434$.

Versuch III.

1. Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Thiophen	1,3542
Bromoform	1,2872.

Gewicht der abgeschleuderten Krystalle 12,14

darin Thiophen . . .	0,1973
darin Bromoform . .	0,0808.

Dem Bromoform entspricht Thiophen der Mutterlauge 0,0848.

Es bleibt also für Thiophen in fester Lösung 0,1125.

Dem Bromoform entspricht Benzol der Mutterlauge 3,138.

2. Zusammensetzung der Krystallmasse:
0,1125 Thiophen in fester Lösung,
0,0848 Thiophen der Mutterlauge,
0,0808 Bromoform,
3,138 Benzol der Mutterlauge,
8,724 Benzol in fester Lösung.

Der Gehalt an Thiophen in fester Lösung ist demnach: 1,289 auf 100 Benzol.

Der Gehalt der ursprünglichen Lösung war: 2,708 Thiophen auf 100 Benzol.

Es haben sich also aus der ursprünglichen Lösung in die Krystallmasse abgeschieden: 0,1973 Thiophen und 11,862 Benzol.

In der abgeschiedenen Lösung bleiben somit: 1,1569 Thiophen und 38,14 Benzol.

Der Gehalt an Thiophen darin ist mithin: 3,033 auf 100 Benzol.

Der mittlere Gehalt während der Abscheidung ist 2,87 auf 100 Benzol. Das Verhältnis zwischen dem Gehalt an Thiophen der festen Lösung und dem mittleren der flüssigen ist mithin: $\frac{1,289}{2,87} = 0,449$.

Versuch IV.

1. Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,13
Thiophen	1,6375
Bromoform	1,2385.

Gewicht der abgeschleuderten Krystalle 12,10
darin Thiophen 0,2648
darin Bromoform . . . 0,1255.

Dem Bromoform entspricht Thiophen der Mutterlauge 0,1659.

Es bleibt also für Thiophen in fester Lösung 0,0989.

Dem Bromoform entspricht Benzol der Mutterlauge 5,079.

2. Zusammensetzung der Krystallmasse:
0,0989 Thiophen in fester Lösung,
0,1659 Thiophen der Mutterlauge,
0,1255 Bromoform,
5,079 Benzol der Mutterlauge,
6,631 Benzol in fester Lösung.

Der Gehalt an Thiophen in fester Lösung ist demnach: 1,491 auf 100 Benzol.

Der Gehalt der ursprünglichen Lösung war 3,26 Thiophen auf 100 Benzol.

Es haben sich also aus der ursprünglichen Lösung in die Krystallmasse abgeschieden: 0,2648 Thiophen und 11,71 Benzol.

In der abgeschleuderten Lösung bleiben somit: 1,3637 Thiophen und 38,42 Benzol.

Der Gehalt an Thiophen darin ist mithin: 3,549 auf 100 Benzol.

Der mittlere Gehalt während der Abscheidung ist 3,42 auf 100 Benzol.

Das Verhältnis zwischen dem Gehalt an Thiophen der festen Lösung und dem mittleren der flüssigen ist mithin: $\frac{1,491}{3,41} = 0,437$.

Versuch V.

1. Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Thiophen	2,1213
Bromoform	1,3713.

Gewicht der abgeschleuderten Krystalle 12,52

darin Thiophen . . .	0,3167
darin Bromoform . .	1,1052.

Dem Bromoform entspricht Thiophen der Mutterlauge 0,1625.

Es bleibt also für Thiophen in fester Lösung 0,1524.

Dem Bromoform entspricht Benzol der Mutterlauge 3,831,

2. Zusammensetzung der Krystallmasse:

0,1542 Thiophen in fester Lösung,
0,1625 Thiophen der Mutterlauge,
0,1052 Bromoform,
3,831 Benzol der Mutterlauge,
8,267 Benzol in fester Lösung.

Der Gehalt an Thiophen in fester Lösung ist demnach: 1,865 auf 100 Benzol.

Der Gehalt der ursprünglichen Lösung war: 4,242 Thiophen auf 100 Benzol.

Es haben sich also aus der ursprünglichen Lösung in die Krystallmasse abgeschieden: 0,3167 Thiophen und 12,10 Benzol.

Der Gehalt an Thiophen darin ist mithin 4,76 auf 100 Benzol.

Der mittlere Gehalt während der Abscheidung ist 4,50 auf 100 Benzol.

Das Verhältnis zwischen dem Gehalt an Thiophen der festen Lösung und dem mittleren der flüssigen ist mithin: $\frac{1,865}{4,50} = 0,414$.

Versuch VI.

1. Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50,0
Thiophen	3,0790
Bromoform	1,3320

Gewicht der abgeschleuderten Krystalle 9,80

darin Thiophen . . .	0,3471
darin Bromoform . . .	0,0740.

Dem Bromoform entspricht Thiophen der Mutterlauge 0,1710.

Es bleibt also für Thiophen in fester Lösung 0,1761.

Dem Bromoform entspricht Benzol der Mutterlauge 2,77.

2. Zusammensetzung der Krystallmasse:

0,1761 Thiophen in fester Lösung,
0,1710 Thiophen der Mutterlauge,
0,0740 Bromoform,
2,77 Benzol der Mutterlauge,
6,61 Benzol in fester Lösung.

Der Gehalt an Thiophen in fester Lösung ist demnach 2,664 auf 100 Benzol.

Der Gehalt der ursprünglichen Lösung war: 0,158 auf 100 Benzol.

Es haben sich also aus der ursprünglichen Lösung in die Krystallmasse abgeschieden: 0,3471 Thiophen und 9,386 Benzol.

In der abgeschleuderten Lösung bleiben somit: 2,7329 Thiophen und 40,61 Benzol.

Der Gehalt an Thiophen darin ist mithin: 6,729 auf 100 Benzol.

Der mittlere Gehalt während der Abscheidung ist: 6,443 auf 100 Benzol.

Das Verhältnis zwischen dem Gehalt an Thiophen der festen Lösung und dem mittleren der flüssigen ist mithin: $\frac{2{,}664}{6{,}443} = 413$.

Versuch VII.

1. Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	38,334
Thiophen	3,9022
Bromoform	3,2654.

Gewicht der abgeschleuderten Krystalle 13,3

darin Thiophen . . .	0,7482
darin Bromoform . .	0,3113.

Dem Bromoform entspricht Thiophen der Mutterlauge 0,3720.

Es bleibt also für Thiophen in fester Lösung 0,3762.

Dem Bromoform entspricht Benzol der Mutterlauge 3,66.

2. Zusammensetzung der Krystallmasse:

0,3762 Thiophen in fester Lösung,
0,3720 Thiophen der Mutterlauge,
0,3113 Bromoform,
3,66 Benzol der Mutterlauge,
8,58 Benzol in fester Lösung.

Der Gehalt an Thiophen in fester Lösung: 4,384 auf 100 Benzol.

Der Gehalt der ursprünglichen Lösung ist: 10,178 Thiophen auf 100 Benzol.

Es haben sich also aus der ursprünglichen Lösung in die Krystallmasse abgeschieden: 0,7482 Thiophen und 12,55 Benzol.

In der abgeschiedenen Lösung bleiben somit: 3,1540 Thiophen und 25,784 Benzol.

Der Gehalt an Thiophen darin ist mithin: 12,223 auf 100 Benzol.

Der mittlere Gehalt während der Abscheidung ist: 11,200 auf 100 Benzol.

Das Verhältnis zwischen dem Gehalte an Thiophen der festen Lösung und dem mittleren der flüssigen ist mithin: $\frac{4{,}384}{11{,}200} = 0{,}391$.

Versuch VIII.

1. Zusammensetzung der Lösung:

Benzol	50
Thiophen	7,9540
Bromoform	2,6218.

Gewicht der abgeschleuderten Krzstalle 11,00.

darin Thiophen . . .	0,9213
darin Bromoform . .	0,1623.

Dem Bromoform entspricht Thiophen der Mutterlauge 0,4923.

Es bleibt also für Thiophen in fester Lösung 0,4290.

Dem Bromoform entspricht Benzol der Mutterlauge 3,095.

2. Zusammensetzung der Krystallmasse:

0,4290 Thiophen in fester Lösung,

0,4923 Thiophen der Mutterlauge,

0,1623 Bromoform,

3,095 Benzol der Mutterlauge,

6,823 Benzol in fester Lösung.

Der Gehalt an Thiophen in fester Lösung ist demnach: 6,287 auf 100 Benzol.

Der Gehalt der ursprünglichen Lösung war: 15,908 Thiophen auf 100 Benzol.

Es haben sich also aus der ursprünglichen Lösung in die Krystallmasse abgeschieden: 0,9213 Thiophen und 9,916 Benzol.

In der abgeschiedenen Lösung bleiben somit: 7,0326 Thiophen und 40,0836 Benzol.

Der Gehalt an Thiophen darin ist mithin: 17,294 auf 100 Benzol.

Der mittlere Gehalt während der Abscheidung ist: 16,601 auf 100 Benzol.

Das Verhältnis zwischen dem Gehalte an Thiophen der festen Lösung und dem mittleren der flüssigen ist mithin: $\frac{6,287}{16,601} = 0,379.$

Zusammenstellung der Resultate.

Nr.	% Gehalt d. ursprüngl. Lösung:	mittlerer Gehalt während der Abschdg:	% Gehalt der festen Lösung:	Verhältnis-Zahl:	korrig. Molek.-Gew.:
1	1,163	1,220	0,483	0,396	80,3
2	2,171	2,276	0,993	0,434	75,3
3	2,708	2,870	1,289	0,449	73,3
4	3,26	3,420	1,491	0,437	74,9
5	4,242	4,500	1,865	0,414	77,9
6	6,158	6,443	2,664	0,413	77,5
7	10,178	11,200	4,383	0,391	81,0
8	15,908	16,601	6,287	0,379	82,6.

Das früher gefundene Molekulargewicht des Thiophen war 133.

Die mittlere Verhältniszahl aus den acht Versuchen ist 0,414 und das hiernach korrigierte Molekulargewicht 77,9 statt des theoretischen 83,8.

Die Versuche wurden angestellt mit Lösungen von 1—16 % Gehalt an Thiophen und ist die Konzentration der festen Lösung dem Gehalte der flüssigen Lösung proportional.

Die Fehlergrenzen müssen hier etwas weiter gezogen werden in Anbetracht der möglichen Fehler bei den Bestimmungen und der grossen Differenzen in der Konzentration der angewandten Lösungen.

Es dürfte somit für Thiophen der Beweis geliefert sein, dass es in Benzol feste Lösungen bildet, bei denen der Gehalt an Thiophen in der ursprünglichen Lösung und dem ausgefrorenen Lösungsmittel proportional ist, bei grösseren Konzentrationen des ersteren proportional steigt, bei abnehmender Konzentration derselben proportional fällt.

Aus den Darlegungen von Van 't Hoff[1]) kann man leicht ersehen, wie das Ausfrieren einer Substanz als feste Lösung das gefundene Molekulargewicht erhöhen muss.

In diesem Falle scheidet festes Benzol aus, dessen Konzentration an Thiophen im Durchschnitt 2/5 so gross ist wie die Konzentration der flüssigen Lösung. Es muss daher auch die Gefrierpunkts-Erniedrigung um 2/5 zu klein gefunden werden, das Molekulargewicht dagegen um 2/5 zu gross.

1) Zeitschrift für „physik. Chemie" 5, 334—339 1890.

Nach obigen Versuchen ist die Konzentration der festen Benzollösung des Thiophens im Mittel 0,414 der Konzentration der flüssigen Lösung; die Konzentrationsdifferenz zwischen fester und flüssiger Lösung ist daher gleich 0,586 des aus der zugesetzten Thiophenmenge sich berechnenden Gehaltes.

Es ist daher notwendig, bei Bestimmungen von Thiophen in Benzol die Konzentration oder die Molekulargewichte mit 0,586 zu multiplizieren, um richtige Werte zu erhalten.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung der in festen Lösungen enthaltenen Mutterlauge wurde als dritter Körper Diphenylquecksilber oder Bromoform angewandt. Ersteres wurde nach Zerstörung der organischen Substanz durch Fällen des Quecksilbers als Sulfid, letzteres nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali durch Fällen des Broms als Silbersalz bestimmt.

Für Eisessig in Benzol war früher als Molekulargewicht 120 gefunden statt 60. Eine feste Lösung bildet Eisessig in Benzol nicht und ist daher der Grund für den abnormen Wert nicht hierin zu suchen.

Das Molekulargewicht der Benzoesäure in Benzol ist nicht normal, eine feste Lösung derselben in diesem Lösungsmittel konnte aber ebenfalls nicht konstatiert werden.

Auch festes α-Benzaldoxim, welches in Benzol ein zu hohes Molekulargewicht giebt, bildet keine feste Lösung mit demselben.

Das Molekulargewicht des Thiophens wurde früher als 133 gefunden. Aus den Untersuchungen geht hervor, das Thiophen mit Benzol eine feste Lösung bildet, deren Konzentration im Verhältniss zur flüssigen 0,414 im Mittel beträgt. Das Verhältnis bleibt dasselbe bei Konzentrationen von 1—16 %. Das hiernach korrigierte Molekulargewicht würde 77,9 sein, während das theoretisch berechnete 83,8 beträgt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Professor E. Beckmann meinen herzlichsten Dank auszudrücken für die liebenswürdige Anregung und Unterstützung bei vorliegender Arbeit.

Vita.

Unterfertigter wurde den 5. August 1865 zu Warendorf in Westfalen geboren.

Seine erste Schulbildung erhielt derselbe an der Vorschule zur Realschule zu Hannover, besuchte dann das königliche Gymnasium zu Essen und das Knickenbergsche Institut zu Telgte i. W., welches er mit dem Reifezeugnis dieser Anstalt verliess, um sich der Pharmazie zu widmen. Nach Beendigung der vorgeschriebenen praktischen Thätigkeit und Absolvierung des ersten phamazeutischen Examens, besuchte er vom S/S. 1889 an die Königliche Akademie zu Münster i. W., woselbst er nach Ablauf von drei Semestern sich die Approbation als Apotheker erwarb.

Um sich in der Chemie weiter fortzubilden, blieb Unterfertigter noch drei Semester an der dortigen Hochschule und arbeitete in den Laboratorien der Professoren J. König und Salkowski.

Im Frühjahre 1892 wurde er in der agrikulturchemischen Versuchstation zu Münter als Assistent angestellt, verliess jedoch im Herbst desselben Jahres diese Stellung, um als Chemiker nach Kalkutta und Samarang zu gehen.

Seit dem S/S. 1894 besucht Unterfertigter die hiesige Hochschule und arbeitet in dem Laboratorium des Professors E. Beckmann.

C. Schulten.